

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-102070

(P2001-102070A)

(43) 公開日 平成13年4月13日 (2001.4.13)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テ-マコト\* (参考)

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

L 5 H 0 2 6

8/04

8/04

B 5 H 0 2 7

8/10

8/10

L

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平11-280680

(22) 出願日

平成11年9月30日 (1999.9.30)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 赤坂 芳浩

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 大岡 秀行

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100081732

弁理士 大胡 典夫 (外1名)

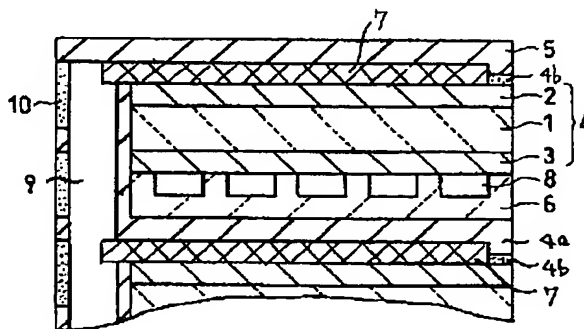
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 液体燃料を用いる燃料電池であって、電池反応で発生する炭酸ガスによる燃料容器の内圧上昇に起因する液体燃料の漏出を防止し、高性能、高寿命の燃料電池の提供。

【解決手段】 電解質板1を挟んで燃料極2および酸化剤極3を対向させ、燃料容器5からメタノールと水の混合液体燃料を燃料極2に供給し、酸化剤極3に空気を供給する。燃料容器5に炭酸ガスおよび液体燃料を分離する分離膜10を設けることで、電解質膜1を介して燃料と空気が反応し、燃料容器10内部に発生する炭酸ガスのみを分離膜によって放出することで、燃料容器10の内圧上昇を防止し、燃料電池からの液体燃料の漏出を防ぐ。



CO<sub>2</sub>と燃料を分離膜で分離

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】電解質膜と、

この電解質膜を挟んで対向配置された燃料極および酸化剤極と、

液体燃料を前記燃料極表面で保持するための燃料容器と、

前記燃料容器に設けられ、炭酸ガスおよび液体燃料を分離し、前記燃料極から生成される炭酸ガスを選択的に前記燃料容器外に排出する分離膜とを有することを特徴とする燃料電池。

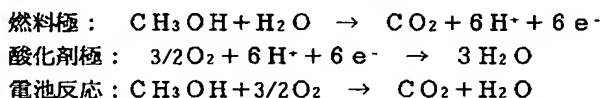
【請求項2】前記分離膜は、細孔径0.05μm以上4.00以下、気孔率60%以上95%以下の多孔質体であることを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項3】前記分離膜は、フッ素樹脂を含有することを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池に関するものであり、特に小型の携帯用の燃料電池に関するものである。



燃料極に接触した燃料は、二酸化炭素とプロトンとに分離され、プロトンは電解質膜を経て酸化剤極側に伝達される。酸化剤極側に取り込まれた空気中の酸素ガスが、前記プロトンと反応して水蒸気となる。このときに、電子が外部負荷を通して燃料極から酸化剤極に移動し電力として取出される。

【0007】メタノール燃料電池においては、通常、メタノール及び水からなる液体燃料を改質器などを用いて蒸気化あるいは水素化し、蒸気の状態であノードに供給している。さらにこの系においては、燃料の濃度を一定にするために蒸気化した液体燃料を循環させるための循環装置が必要である。このように改質型の燃料電池においては、改質器や、循環装置などを必要とするために装置の大型化を招いていた。

【0008】一方、カソードに対して酸化剤ガスを供給すると共に、液体燃料を蒸気化せずに直接アノードに供給することで電池反応を発生させることも可能であるが、このような燃料電池においては、燃料を循環させる必要性がない反面、電池反応で発生するCO<sub>2</sub>ガスは、電池セル内からの放出が為されないために、セル内の圧力が高まり、液体燃料の液漏れや、電池性能の低下などの問題が生じるが、これまで、反応生成物として生成されるガスの処理について十分に考慮されていなかった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来の液体燃料を用いる燃料電池においては、反応生成物として生成されるガスの処理が十分に考えられていなかった

## 【0002】

【従来の技術】燃料電池は、単独の発電装置としては効率が良いことから注目されている。燃料電池は燃料と酸化剤を供給することで発電でき、酸化剤として空気を用いれば燃料を交換することで連続して発電できるという利点を有している。

【0003】燃料電池は、燃料としてガスを利用するものと、液体を利用するものとに大別できるが、ガスを使用する場合、発電に要するガスの体積は大きく、小型機器用の燃料電池としては適さない。

【0004】このため小型機器用の発電装置として液体燃料を用いた燃料電池が注目されている。

【0005】液体燃料を用いる燃料電池として、例えば燃料にメタノールに代表されるアルコール等を使用した液体燃料電池がある。例えばメタノールを使用したメタノール燃料電池においては、下記に示す反応により発電を行うため、アノード（燃料極）側ではCO<sub>2</sub>が発生する。

## 【0006】

た。本発明は、液体燃料を用いる燃料電池であって、燃料を循環させない方式の燃料電池にも使用し得る燃料電池を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、電解質膜と、この電解質膜を挟んで対向配置された燃料極および酸化剤極と、液体燃料を前記燃料極表面で保持するための燃料容器と、前記燃料容器に設けられ、炭酸ガスおよび液体燃料を分離し、前記燃料極から生成される炭酸ガスを選択的に前記燃料容器外に排出する分離膜とを有することを特徴とする燃料電池である。

【0011】このように、燃料容器に分離膜を形成することで、電池反応で生成する炭酸ガスを燃料容器外に放出することができるために、燃料容器の内圧の上昇を抑止し、燃料容器からの液体燃料の漏出を防ぐことが可能となる。

【0012】また、前記分離膜は、細孔径0.05μm以上4.00以下、気孔率60%以上95%以下の多孔質体を使用することが好ましい。

【0013】また、前記分離膜は、フッ素樹脂を含有することが好ましい。

【0014】すなわち、フッ素樹脂層を表面に有する分離膜、あるいはフッ素樹脂で処理した原料を成型した分離膜を用いれば、液体燃料に対する分離膜の濡れ性が悪くなるために、液体燃料の漏出をより確実に防止することが可能となる。

## 【0015】

【発明の実施の形態】本発明においては、燃料極において反応生成される $\text{CO}_2$ などのガスを、燃料電池外部に放出させるために、液体燃料保持部の一部に気体分離膜を配し、液体燃料保持部内の液体燃料を保持しつつ、液体燃料保持部内の気体のみを外部に放出させることを可能にしたものである。

【0016】以下、本発明の液体燃料電池の一例を図面を用いて説明する。

【0017】図1は、本発明の燃料電池の一例を示す概略断面図である。

【0018】同図において、電解質板1は燃料極（アノード）2と酸化剤極（カソード）3とにより挟持されており、これら電解質板1、燃料極2および酸化剤極3によって起電部4が構成されている。ここで、燃料極2は燃料を、酸化剤極3は酸化剤ガスを流通させると共に電子を通すように、導電性の多孔質体で形成されている。この起電部4は複数個重ねられて燃料容器5内に収容されている。

【0019】各起電部4の燃料極2には液体燃料が、酸化剤極3には酸化剤ガスが供給される。前記液体燃料としてはアルコール類や、アルコール類と水との混合液が、前記酸化剤ガスとしては酸素ガスや、空気などが通常用いられる。

【0020】前記液体燃料は、燃料極2に隣接された燃料容器5の壁部5a又は各起電部4間を分離する起電部4の隔壁4aとの間に形成される。液体燃料が通過できる程度の細孔を有する多孔質体で形成された液体燃料保持部7に保持されるとともに、燃料極2と接触している。また液体燃料保持部7は導入管9と接続されており、導入管9から液体燃料保持部7へ液体燃料が毛管力で供給される。また、液体燃料保持部7と燃料極2との間に空間を設け、液体燃料を気化させた状態で燃料極に供給することもできる。なお、本発明に係る燃料容器5は、導入管9、液体燃料保持部7および気化部の隔壁から構成されている。

【0021】また、酸化剤極3に供給される酸化剤は、通常酸素や空気などが使用され、これらの酸化剤ガスは、酸化剤極に隣接して設けられたセパレータ6の酸化剤ガス供給溝8から供給される。

【0022】図1においては、酸化剤ガス供給溝8はセパレータ6に切削加工を施すことで成形されている。この構成の場合には、セパレータ6を液体燃料保持部7を構成する隔壁4aとして使用することも可能である。

【0023】本発明においては、燃料容器5の導入管9の一部に炭酸ガスと液体燃料を分離する機能を有する分離膜10が配置される。この分離膜10は、その一部が燃料容器内の燃料と接し、かつ、他の一部が燃料電池外に露出している位置であれば、特にその配置場所は限定されない。すなわち、前述した導入管9、液体燃料保持部7あるいは気化部の隔壁のいずれに配置してもよい。

【0024】例えば、導入管9の側壁に設ければ、大面積の分離膜を形成することができる。また、液体燃料保持部7の奥の端部などは、生成ガスが溜まりやすいため、液体燃料保持部7の端部に分離膜10を形成することが望ましい。また、液体燃料保持部7を形成する隔壁5や、燃料極2と隔壁4aを封止するシール部材4bに分離膜10を用いることも可能である。

【0025】本発明に係る分離膜は、前述のように炭酸ガスと液体燃料とを分離できるものであれば特に制限されずに使用することができる。例えば、多孔質体を用いることができ、メタノール電池の場合においては、二酸化炭素の分子径よりも大きく、メタノールの分子径よりも小さな細孔径の多孔質体を用いることが好ましく、具体的には $0.05\mu\text{m} \sim 4.00\mu\text{m}$ 程度の細孔径の多孔質体を用いることが好ましい。

【0026】さらに、前記多孔質体としては、気孔率が60%以上、95%以下の範囲とすることが望ましい。気孔率が60%未満であると、分離膜中を通過できるガスの量が不十分になる可能性があり、95%以下になると機械的な強度が十分でなくなる恐れや、細孔径の分布のバラツキなどにより液体燃料を漏出する恐れがある。

【0027】また、多孔質体の表面を液体燃料に対して濡れ性の低い撥水材料で表面処理を施したり、多孔質体を形成する原料粉として液体燃料との濡れ性の低い撥水材料を使用することが好ましい。このようにすることで、多孔質体の細孔径が多少大きくなっても、多孔質体を浸透して液体燃料を燃料容器の外側へ漏出することはなく、液体燃料と電池反応で生成されるガスとの分離を安定して行うことができる。

【0028】具体的には、多孔質体の表面に、液体燃料に対して濡れ性の悪い、フッ素樹脂などを含有する材料で被膜を形成したり、フッ素樹脂を含有する撥水材料で被覆した原料粉を用いて多孔質体を成形すればよい。

【0029】液体燃料に対して濡れ性の悪い材料で被覆した場合においては、樹脂製の多孔質体を分離膜として使用できるが、撥水処理を施さない場合には、樹脂製の分離膜はメタノールなどの液体燃料で膨潤する恐れがある。そのため、このような場合には分離膜として無機系の材料を使用することが望ましい。例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{ZrO}_2$ などのが使用できる。

【0030】また、分離膜の形状は、電池反応で生成されるガスを外部に排出できる構成であれば特に限定されない。例えば、図1に示すセパレータ6を電池反応で生成するガスを透過できる多孔質体にする事で、酸化剤ガス供給溝8を介して電池外部に排出することも可能である。

【0031】このように、炭酸ガスと液体燃料を分離できる分離膜を燃料容器に設けたことで、反応により発生するガスを選択的に透過排出させ液体燃料の漏洩を防ぐことにより電池性能・寿命の低下を防止することができ

る。これは、撥水性を有する多孔質材料で構成されている分離膜の微細な孔がガスは通し、接触角の大きい水などの液体をはじくことにより防水と通気性を同時に発揮することにより可能となる。

【0032】このような構成にすることで、燃料容器内に発生する炭酸ガスに起因する、燃料容器の内圧上昇を抑制することが可能になる。

【0033】

【実施例】実施例1

図2は、本実施例で用いた燃料電池の断面図である。

【0034】以下、本発明の実施例を、図面を参照しながら説明する。

【0035】図中、電解質膜は燃料極および酸化剤極とからなる起電部24が、液体燃料保持部27を有する液体燃料セパレータ25および酸化剤ガス供給溝28を有する酸化剤ガスセパレータ26とによって挟持された構造となっている。

【0036】また、液体燃料保持部27の端部に位置する液体燃料セパレータの一部に分離膜からなるシール部材29を配置することで、液体燃料が液体燃料保持部27から漏出するのを防ぐと共に、発生するガスをシール部材29から放出する構成にしてある。

【0037】本実施例においては、電解質膜としてナフイオン117（Dupont社製）を用いた。燃料極は、テフロン処理したカーボン層を塗布したカーボクロス表面に膜厚50 $\mu$ mの触媒層（Pt/Ru=1/1、4.0mg/cm<sup>2</sup>；E-TEK製、商品名ELAT）を有する多孔質体を用いた。酸化剤極としては、テフロン処理したカーボン層を塗布したカーボクロス表面に膜厚50 $\mu$ mの触媒層（Pt Black、4.0mg/cm<sup>2</sup>）を有する多孔質体を用いた。

【0038】酸化剤ガスセパレータ26および、燃料容器となる液体燃料セパレータ25は、厚さが4mmのカーボン製の板を用い、それぞれの電極と接する面に幅1mm深さ1mmの溝を設け、液体燃料保持部27および酸化剤ガス供給溝28を加工してある。

【0039】シール部材29aは、本発明に係る分離膜として、厚さ70 $\mu$ m、細孔径0.1 $\mu$ m、気孔率68%のポリエチレンテレフタレート（PTFE）からなる多孔質体を準備した。

【0040】さらに、この燃料電池の積層方向に2kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧してこれらを固定した。

【0041】液体燃料セパレータ25の溝である液体燃料保持部27には一端が閉塞され、他端から液体燃料としてメタノールと水とからなる混合溶液をその利用率が60%になるように供給した。また、酸化剤ガスセパレータ26の溝である酸化剤ガス供給溝28に、送風器を取りつけ酸化剤ガスとしての空気をその利用率が20%となるように供給した。このようにして、この燃料電池を運転温度55℃で起動させた。

【0042】この電池を400mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で出力させた時の特性の経時変化を図3の実線に示す。

【0043】図3に示すとおり、本実施例の燃料電池においては、長時間にわたり高電圧を維持することが可能であった。

【0044】また、実験後に液体燃料保持部内を確認したが、炭酸ガスは確認できず、分離膜29を介して排出されたものと考えられる。

【0045】また、シール部材からの液体燃料の漏出もみられなかった。

【0046】比較例

シール部材29として、多孔質体を用いなかったことを除き、実施例1と同様の燃料電池を作製し、実施例1と同じ条件でこの燃料電池を駆動させた。

【0047】その結果を図3に併記する。

【0048】図示するように、比較例の電池では、運転開始後160分で出力が大きく低下しはじめ、約70分後には運転不能になった。

【0049】また、運転途中からシール部材からメタノールおよび水からなる混合溶液と、炭酸ガスが漏出されていた。

【0050】これは、電池反応で生成された炭酸ガスが燃料容器内に蓄積され、燃料容器の内圧が高まったためにシール部から混合溶液と炭酸ガスが漏出したものと思われる。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、起電部に燃料を供給する燃料容器に液体とガスとを分離する膜を形成することで、燃料極で発生した炭酸ガスを燃料容器外へ排出することが可能なために、燃料を再循環する必要がなく、また液体燃料の漏出を防ぐことが可能となり、ひいては燃料電池の性能や寿命の低下を防止することが可能となる。したがって、長期間にわたって高性能を維持できる燃料電池を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の燃料電池の断面図である。

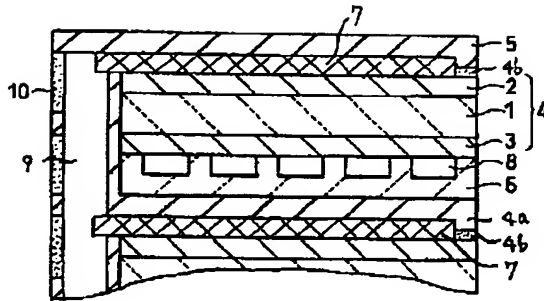
【図2】 実施例に用いた燃料電池の断面図である。

【図3】 実施例および比較例で用いた燃料電池の特性を示す図である。

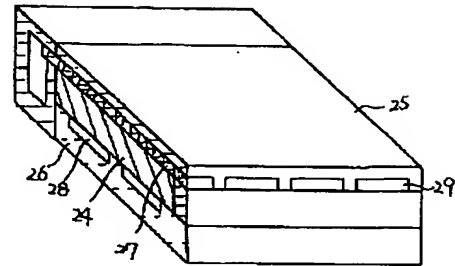
【符号の説明】

- 1・・・電解質板
- 2・・・燃料極
- 3・・・酸化剤極
- 4、24・・・起電部
- 6・・・セパレータ
- 7、27・・・液体燃料保持部
- 8、28・・・酸化剤ガス供給溝
- 9・・・導入管
- 10・・・分離膜
- 29シール部材

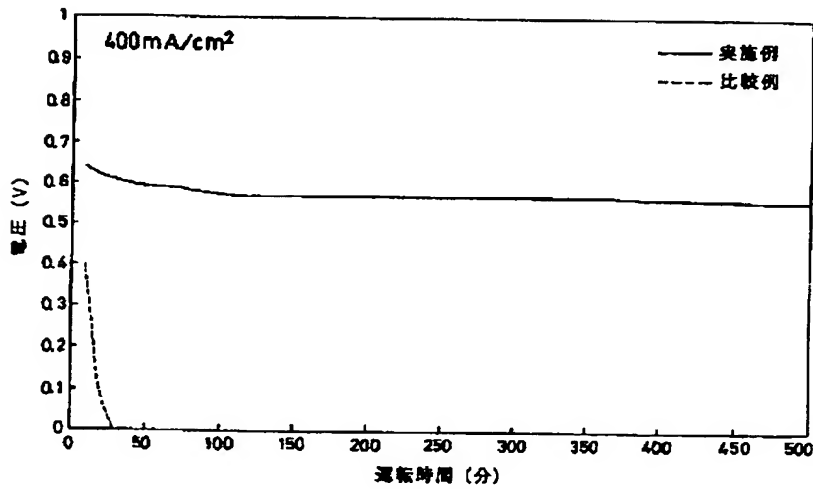
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 富松 師浩  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内  
(72)発明者 安田 一浩  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 高下 雅弘  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内  
Fターム(参考) 5H026 AA08 CC00 CC03 CX04 EE19  
HH04  
5H027 AA08 BA16

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**